

**POLYESER COMPOSITION**

**Patent number:** JP53056250  
**Publication date:** 1978-05-22  
**Inventor:** ENDOU SEIJI; KASHIWARA TAKAO; OYOKU  
AKITADA; IKEGAMI ATSUSHI  
**Applicant:** TOYO BOSEKI; SANKO KAIHATSU KAGAKU  
KENKIYUU  
**Classification:**  
**- international:** **C08K5/53; C08L67/02; C08K5/00; C08L67/00;** (IPC1-  
7): C08K5/53; C08L67/02  
**- european:**  
**Application number:** JP19760132042 19761102  
**Priority number(s):** JP19760132042 19761102

**Report a data error here**

**Abstract of JP53056250**

**PURPOSE:** To prepare a stabilized or flame-retarded polyester composition by incorporating a polyester with at least one specific phosphorous compound.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

⑬日本国特許庁  
公開特許公報

⑪特許出願公開  
昭53—56250

①Int. Cl.<sup>2</sup> 識別記号 ②日本分類 庁内整理番号 ③公開 昭和53年(1978)5月22日  
C 08 L 67/02 25(1) D 32 7438—48  
C 08 K 5/53 C A B 25(1) A 231.6 7144—48 発明の数 1  
C A E 25(1) A 261.4 7438—48 審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ポリエステル組成物

①特 願 昭51—132042  
②出 願 昭51(1976)11月2日  
③発 明 者 遠藤誠司  
大津市本堅田町1300番地の1  
同 柏原喬雄  
大津市本堅田町1300番地の1  
同 尾谷秋忠

大津市本堅田町1300番地の1  
④発 明 者 池上淳  
大津市真野町125番地の3  
⑤出 願 人 東洋紡績株式会社  
大阪市北区堂島浜通2丁目8番  
地  
同 株式会社三光開発科学研究所  
大阪市南区安堂寺橋通3丁目40  
番地

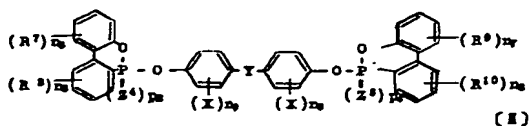
明 細 書

1 発明の名称

ポリエステル組成物

2 特許請求の範囲

下記一般式(Ⅰ)、(Ⅱ)および(Ⅲ)で示されるリン化合物より選ばれた1種以上のリン化合物をポリエステルに配合してなるポリエステル組成物。



(式中、R<sup>1</sup>は水素原子、カルボキシル基、炭素原子数1～10の炭化水素基またはアルカリ金属原子、R<sup>2</sup>は水素原子、カルボキシル基、炭素原子数1～10の炭化水素基、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>およびR<sup>5</sup>～R<sup>10</sup>は同じかまたは異なる基であつて、それぞれハロゲン原子、炭素原子数1～10の炭化水素基、Z<sup>1</sup>～Z<sup>5</sup>は酸素原子またはイオウ原子である。またXはハロゲン原子を表わし、Yはアルキリデン基、シクロアルキリデン基、アリールアルキリデン基、-B-、-BO-、-SO<sub>2</sub>-または-O-を表わす。またn<sub>1</sub>～n<sub>10</sub>はそれぞれ0または1、n<sub>11</sub>～n<sub>10</sub>はそれぞれ0～4の整数を表わす。)

3 発明の詳細な説明

本発明はポリエステル組成物、より詳しくはリン化合物の添加により安定化または難燃化されたポリエステル組成物に関する。

ポリエチレンテレフタレートに代表される芳香族ポリエステルは多くの優れた性質を有している。ために、繊維、フィルム、その他の成形物に広く利用されている。近年これらポリエステルにいつ

そう高度な特性を付与すべく種々の研究がなされている。この高度な特性の中でも特にポリエステル  
の安定性を高めること、ポリエステルに難燃性  
を付与することは特にポリエステルの用途拡大の  
ために重要である。従来これら特性向上のために  
種々のリン化合物が用いられてきたが、充分満足  
のできるものは未だ見出されていない。たとえば  
安定化のために亜リン酸エステル、リン酸エステ  
ル、ホスホン酸エステル類が用いられてきたが、  
耐酸化分解性や耐加水分解性において未だ満足で  
きるものはない。一方、難燃化を目的としても同  
様に種々のリン化合物を用いることが提案されて  
いるが、ポリマーとの相溶性、耐久性、成形時の  
操業性などで改良の余地が多く残されているのが  
現状である。

本発明者らは安定化剤および難燃化剤としての  
リン化合物について総合的に研究した結果、本発  
明のリン化合物を見出すに至った。

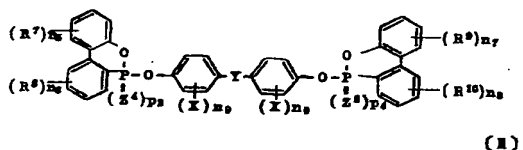
すなわち、本発明は下記一般式 (I)、(II) およ  
び (III) で示されるリン化合物より選ばれた 1 種以

れハロゲン原子、炭素原子数 1~10 の炭化水  
素基、 $Z^1 \sim Z^4$  は酸素原子またはイオン原子で  
ある。また X はハロゲン原子を表わし、Y はア  
ルキリデン基、シクロアルキリデン基、アリール  
アルキリデン基、-E-、-SO-、-SO<sub>2</sub>- また  
は -O- を表わす。また  $p_1 \sim p_4$  はそれぞれ 0 また  
は 1、 $n_1 \sim n_4$  はそれぞれ 0~4 の整数を表  
わす。)

前記一般式 (I)、(II) および (III) で示されるリ  
ン化合物において、式中  $R^1$  として具体的には、  
水素原子、カルボキシル基、炭素原子数 1~10  
のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、  
アルキルアリール基、アリールアルキル基および  
リチウム、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ  
金属原子など、 $R^2$ 、 $R^3$  および  $R^{10}$  としては酸素原  
子、臭素原子などのハロゲン原子、炭素原子数 1  
~10 のアルキル基、シクロアルキル基、アリ  
ール基などが好ましいものとして挙げられる。また  
 $R^4$  として好ましいものは水素原子、カルボキシル  
基、炭素原子数 1~10 のアルキル基、シクロア

特開昭53-56250 (2)

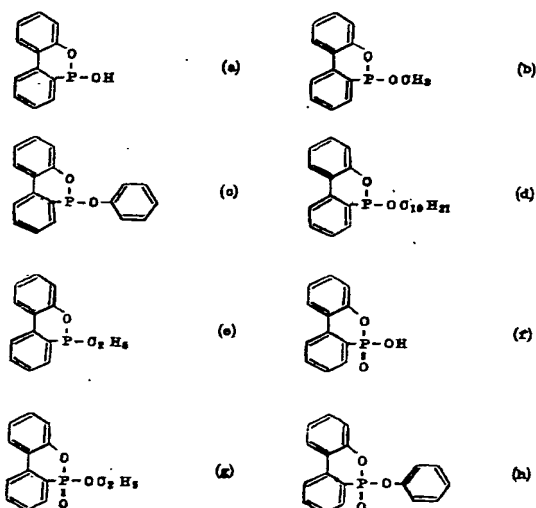
上のリン化合物をポリエステルに配合してなるポ  
リエステル組成物である。

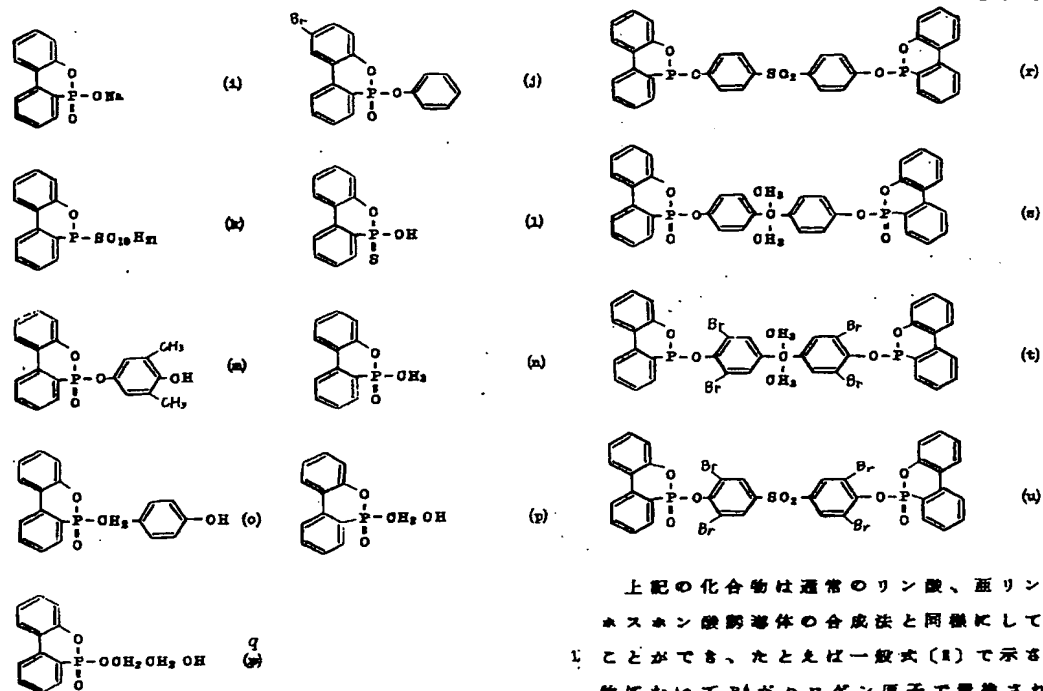


(式中、 $R^1$  は水素原子、カルボキシル基、炭素原  
子数 1~10 の炭化水素基またはアルカリ金属  
原子、 $R^4$  は水素原子、カルボキシル基、炭素原  
子数 1~10 の炭化水素基、 $R^2$ 、 $R^3$  および  $R^8 \sim$   
 $R^{10}$  は同じかまたは異なる基であつて、それぞ

ルキル基、アリール基、アルキルアリール基、ア  
リールアルキル基などが挙げられる。

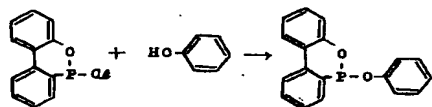
前記一般式 (I)、(II) および (III) で示されるリ  
ン化合物の具体的な例としては次に示すものが挙  
げられる。





上記の化合物は通常のリン酸、亜リン酸またはホスホン酸誘導体の合成法と同様にして合成することができ、たとえば一般式(1)で示される化合物においてR<sup>1</sup>がハロゲン原子で置換された化合物

と、水酸基を有する化合物との脱ハロゲン化水素反応によつて合成することができる。具体的に示すと、(e)で示されるリン化合物は、以下の反応で得ることができ、



必要に応じてベンゼン、トルエン、ジオキサン、エチルエーテル、イソプロピルエーテルなどの溶媒の存在下で、またトリエチルアミン、ピリジンなどのアミンの存在下で行うことができる。他のリン化合物も同様にして常法に従つて合成できる。本発明において一般式(1)、(2)および(3)で示されるリン化合物はポリマー中にリン原子として10~20000 ppmになるように使用するのが好ましい。すなわち安定剤として使用する場合には通常10~500 ppm、一方難燃剤として使用する場合には500~20000 ppmの範囲である。

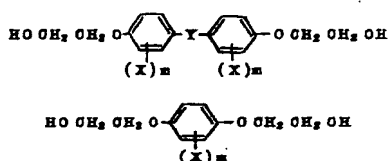
本発明においてポリエステル組成物を得る際に

上記リン化合物をポリエステル系に添加する方法については特に限定されない。たとえばポリエステル製造時の初期段階(エステル交換反応、エステル反応の前後)、重縮合段階の途中、終了時または成形時に添加することができる。すなわち本発明で用いるリン化合物がポリエステル形成成分と共重合していてもよく、あるいはポリエステル主鎖中になく単に共存していてもよい。

本発明において対象となるポリエステルに用いられるジカルボン酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、1,8-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、ビス(4-カルボキシフェニル)-エーテル、ビス(4-カルボキシフェニル)スルホン、1,2-ビス(4-カルボキシフェノキシ)エタン、8-ナトリウムスルホイソフタル酸、2,6-ジブロムテレフタル酸、テトラブロムテレフタル酸などの芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸などの脂肪族、脂環族ジカルボン酸あるい

はこれらの混合物が挙げられる。

一方、ジオール成分としては、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ネオペンタメチレングリコール、1,4-シクロヘキサングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコールなどが挙げられるが、下記一般式で表わされるジオールを共重合成分に用いる場合には得られるポリエステル類の難燃性は一層良好となる。



(式中、Xはハロゲン原子を表わし、Yはアルキリデン基、シクロアルキリデン基、アリールアルキリデン基、-S-、-SO-、-SO<sub>2</sub>- または -O- を表わす。またmは1~4の整数を表わす。) また、ポリエステルの製造のために用いられるオキシカルボン酸成分としては、たとえば4-オ

特開昭53-56250 (4)

キシ安息香酸、4-ヒドロキシエトキシ安息香酸、オキシビバリン酸などが挙げられる。

本発明の組成物において、安定剤として少量の前記リン化合物を用いる場合にはポリエステル製造時に用いられた触媒残渣に原因するポリマーの熱酸化、加水分解などの反応を有効に抑制できる。ここで用いられる触媒とは従来公知のエステル交換触媒、エステル化触媒および重合触媒を意味し、通常、アルカリ金属、アルカリ土類金属、亜鉛、マンガン、コバルト、チタン金属化合物に対し特に有効である。この際には一般式(I)、(II)および(III)で示されるリン化合物のうち、リンの環の形になる化合物またはフェノール性水酸基を有する化合物が好ましい。一方、難燃剤として少量に添加する場合には成形時や実際の使用時に問題が生じないような化合物、たとえばポリエステル主鎖と反応性を有するもの、分子量の大きいもの、金属塩などが好ましい、以上に記載したように本発明のポリエステル組成物はすぐれた安定性または/および難燃性を与える高度を発明である。

また、本発明のポリエステル組成物に通常用いられる添加剤、たとえば公知のリン化合物、有機アミン、有機カルボン酸アミドなどのいわゆるエーテル結合の抑制剤、酸化チタン、カーボンブラックなどの顔料、安定剤、可塑剤、制電剤などを用いることは本発明の趣旨からはずれるものではない。

以下、実施例をあげて本発明を具体的に説明する。なお、実施例中、部とあるのは重量部を、パーセントとあるのは重量パーセントを意味し、固有粘度はフェノール-1,1,2,2-テトラクロルエタン混合溶液(重量比3:2)中30℃で測定した値より求めたものである。難燃性は、ポリエステル重合体を常法により紡糸延伸して得た糸をメリヤス綱みとし、その1グラムを長さ10cmにまね径1.0mmの針金コイル中に挿入する。次にそのコイルを45°の角度に保持し、下端から点火し、火源を遠ざけて消火した場合は再び点火を繰返し、全試料を燃焼しつくすのに要する点火回数を求めたもので、5個の試料についての平均値で

表わしてある。

また、ポリマーの色調は0.8mm×4mmのポリマーのペレットを直径4.0mm、高さ3.0mmのセルに充填し、日本電色工業製の色差計101Dを用いて測定した値で表わした。

#### 実施例1~4

500部のジメチルテレフタレート、360部のエチレングリコール、ジメチルテレフタレートに対し0.03%の酢酸亜鉛および0.03%の三酸化アンチモンからなる混合物を150~230℃で120分間加熱し、エステル交換反応を行った。ついで前記(b)、(c)、(d)で示したリン化合物を、反応系にポリマーに対しリン原子として100ppmとなる量を添加し、系の温度を40分間で275℃に、系の圧力を徐々に減じて40分後に0.1mmHgとし、この条件下で更に重合反応を続けた。得られたポリマーについて固有粘度、融点、色調および加水分解安定性を測定した。その結果を第1表に記載する。

特開昭53-56250(5)

## 比較例 1

実施例1でリン化合物を添加しなかつた以外は同様にしてエステル交換、重合を行いポリマーを得た。得られたポリマーについて極限粘度、融点、色調および加水分解安定性を測定した。その結果を第1表に併記する。

第 1 表

実施例	リン化合物	重合時間(分)	極限粘度	融点(℃)	色調 b値	加水分解安定性(%)
1	b	37	0.61	262.0	3	0.07
2	f	45	0.60	261.5	4	0.06
3	m	49	0.60	262.0	5	0.10
4	q	47	0.61	262.5	5	0.09
比較例1	—	35	0.64	261.0	5	0.25

なお、ポリマーの加水分解安定性は10mmの内径の8mmのガラス製アンプルに20メッシュ以下に粉砕した試料0.250gおよび蒸留水1.0mlを入れて封管し、これを120℃の油浴中に16時間浸漬した後の試料の切断結合率(%)で表わした。なお、%BBは次式により算出した。

$$\%BB = \frac{M_0 - M_t}{2(M_0 \times M_t)} \times 100$$

(式中、 $M_0$ は試験前の試料の分子量、 $M_t$ は試験後の試料の分子量であり、分子量は次のワルドの式を使つて極限粘度より求めた。)

$$[\eta] = 1.7 \times 10^{-4} \bar{M}_n^{0.63}$$

$\bar{M}_n$ ：平均分子量を表わす。

第1表より明らかなように、本発明ポリエステル組成物は色調も良く、加水分解に対して安定であることがわかる。

## 実施例 5 ~ 6

500部のジメチルテレフタレート、500部のエチレングリコール、ジメチルテレフタレートに対し0.04%の酢酸マンガンをおよび0.02%の二酸化ゲルマニウムからなる混合物を150~250℃で120分間加熱しエステル交換反応を行つた。ついで反応系に前記(a)および(b)で示したリン化合物をポリマーに対しリン原子として120ppmとなる量を添加し系の温度を40分間で275℃に、系の圧力を徐々に減じて40分後に0.1mmHgとし、この

条件下で更に重合反応を続けた。得られたポリマーについて極限粘度、融点、色調および熱酸化安定性を測定した。結果を第2表に記載する。

## 比較例 2

実施例5でリン化合物を添加しなかつた以外は同様にしてエステル交換、重合を行いポリマーを得た。得られたポリマーについて極限粘度、融点、色調および熱酸化安定性を測定した。その結果を第2表に併記する。

第 2 表

実施例	リン化合物	重合時間(分)	極限粘度	融点(℃)	色調 b値	熱酸化安定性(%)
5	a	55	0.61	261.5	3	0.09
6	o	30	0.62	261.7	4	0.15
比較例2	—	30	0.65	260.5	6	>1.0

なお、ポリマーの熱酸化安定性は、ポリマーを粉砕して20メッシュ以下の粉末にし、その300mgを内径8mm、長さ100mmの試験管にとり、水分の侵入を防ぐため上部に微粒シリカゲルを入れた乾燥管をつけて5mmHg減圧下、70℃にて16時

間乾燥後、200℃のシリコンオイル浴中に浸漬して120分間熱分解を行い切断結合率%BBで表わす。切断結合率%BBは加水分解安定性測定時と同様にして算出した。

## 実施例 7 ~ 10

酢酸マンガンを二酸化ゲルマニウムを触媒とし、リン酸トリメチルを安定剤として得られた極限粘度0.65のポリエチレンテレフタレートと前記(o)、(a)、(d)で示した各種リン化合物とを混合し、常法に従つてノズル温度280℃のエクストルーダー型紡糸機を用いて溶融紡糸した。得られたフィラメントを90℃のホットプレート上で4.5倍に延伸して約75デニール/24フィラメントの延伸糸とし、その延伸糸の融熱性を測定した。その結果を第3表に記載する。

## 比較例 3, 4

実施例7でリン化合物としてリン酸トリフェニルを用い、およびリン化合物を添加しなかつた以外はそれぞれ実施例7と同様に紡糸したが、リン酸トリフェニルを用いた場合はゲル化が著しく延

伸でなかつた。

特開昭53-56250 (6)

第 5 表

実施例	リン化合物 種 類	リン化合物 添加量(%) (リンとして)	延伸糸 粘 度	難燃性	紡糸延伸性
7	o	0.30	0.52	4.5	良 好
8	k	0.25	0.49	4.5	良 好
9	ル チ	0.30	0.57	4.5	良 好
10	r	0.40	0.54	5.5	良 好
比較例 5	リン酸 トリフェニル	0.50	測定不能	測定不能	ゲル化物生成
4	—	0	0.61	1	良 好

1字訂正

第 5 表より明らかなように本発明ポリエステル組成物は、紡糸延伸性および難燃性ともに優れていることがわかる。

特許出願人 東洋紡績株式会社